

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> :</b> <b>C09C 1/00, C09D 7/12, C08K 9/02, C03C 4/02, C04B 33/14, A61K 7/00</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/39066</b> <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 23. Oktober 1997 (23.10.97)
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/EP97/01674 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 3. April 1997 (03.04.97)  <b>(30) Prioritätsdaten:</b> 196 14 637.2      13. April 1996 (13.04.96)      DE  <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).  <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> SCHMID, Raimund [DE/DE]; Im Falkenhorst 1, D-67435 Neustadt (DE). MRONGA, Norbert [DE/DE]; Ringstrasse 2, D-69221 Dossenheim (DE).  <b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
<b>(54) Title:</b> GONIOCHROMATIC GLOSS PIGMENTS BASED ON COATED SILICON DIOXIDE PLATELETS <b>(54) Bezeichnung:</b> GONIOCHROMATISCHE GLANZPIGMENTE AUF DER BASIS VON BESCHICHTETEN SILICIUMDIOX- IDPLÄTTCHEN  <b>(57) Abstract</b> <p>Goniochromatic gloss pigments based on silicon dioxide platelets, coated by CVD processes with: A) a non-selectively absorbent film-like layer which is at least partly translucent; and B) if desired, an outer layer consisting essentially of colourless or selectively absorbent metal oxide and/or containing phosphate, chromate and/or vanadate; and the production of said pigments and their use for colouring paints, printing inks, inks, plastics, glasses, ceramic products and preparations for decorative cosmetics.</p> <b>(57) Zusammenfassung</b> <p>Goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von Siliciumdioxidplättchen, die durch CVD-Verfahren mit A) einer nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, filmartigen Schicht und B) gewünschtenfalls einer äußeren Schicht, die im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierenden Metalloxid besteht und/oder phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltig ist, belegt sind, sowie Herstellung und Verwendung dieser Pigmente zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.</p>		

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland		
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von beschichteten Siliciumdioxidplättchen

## 5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue, goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von Siliciumdioxidplättchen, die durch CVD-Verfahren mit

10

A) einer nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen, filmartigen Schicht und

15 B) gewünschtenfalls einer äußeren Schicht, die im wesentlichen aus farblosem oder selektiv absorbierenden Metalloxid besteht und/oder phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltig ist,

belegt sind.

20 Weiterhin betrifft die Erfindung die Herstellung dieser Glanzpigmente und ihre Verwendung zum Einfärben von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

25 Glanz- oder Effektpigmente werden in vielen Bereichen der Technik eingesetzt, beispielsweise in Automobillacken, in der dekorativen Beschichtung, der Kunststoffefinfärbung, in Anstrich-, Druck-, insbesondere Sicherheitsdruckfarben sowie in der Kosmetik.

30 Ihre optische Wirkung beruht auf der gerichteten Reflexion von Licht an überwiegend flächig ausgebildeten, zueinander parallel ausgerichteten, metallischen oder stark lichtbrechenden Pigmentteilchen. Je nach Zusammensetzung der Pigmentplättchen erzeugen Interferenz-, Reflexions- und Absorptionsphänomene winkel-

35 abhängige Farb- und Helligkeitseindrücke.

Aufgrund ihrer nicht kopierbaren optischen Effekte gewinnen diese Pigmente zunehmende Bedeutung für die Herstellung von fälschungssicheren Wertschriften, wie Geldscheinen, Schecks, Scheckkarten,

40 Kreditkarten, Steuermarken, Briefmarken, Bahn- und Flugtickets, Telefonkarten, Lotterielosen, Geschenkkartifikaten, Ausweisen und Identifikationskarten.

Kennzeichnungen, die mit den Effektpigmenten angefertigt wurden,

45 und das Fehlen dieser Kennzeichnungen oder ihre Veränderung, beispielsweise in einer Farbkopie (Verschwinden von Farbflops und Glanzeffekten), sind ohne Hilfsmittel mit bloßem Auge sicher

erkennbar und ermöglichen so eine leichte Unterscheidung des Originals von der Kopie.

Aus der WO-A-93/08237 sind Glanzpigmente auf der Basis von  
5 plättchenförmigen Substratteilchen aus einer Siliciumdioxidmatrix  
bekannt, die naßchemisch durch Hydrolyse von Metallsalzen mit  
Metalloxiden oder durch Reduktion wäßriger Metallsalze mit  
Metallen beschichtet werden. Die als Substrat dienenden  
SiO<sub>2</sub>-Plättchen werden durch Aufstreichen einer Wasserglaslösung in  
10 einer Schichtdicke von etwa 10 µm auf ein umlaufendes Band,  
Trocknen und anschließendes Waschen des Wasserglasfilms zunächst  
mit Säure und dann mit Wasser, Ablösen des dabei erhaltenen  
gelartigen SiO<sub>2</sub>-Films und Waschen sowie Mahlen der dabei ent-  
standenen Bruchstücke hergestellt. Durch den Einbau von Farb-  
15 mitteln in den Wasserglasfilm können die SiO<sub>2</sub>-Plättchen auch  
gefärbt werden.

Die in der WO-A-93/08237 beschriebenen Glanzpigmente auf der  
Basis von mit Metall beschichteten SiO<sub>2</sub>-Plättchen sind jedoch  
20 nicht zufriedenstellend, da bei der naßchemischen Metallisierung  
kein zusammenhängender Metallfilm gebildet wird, sondern das  
Metall gröber kristallin, inselartig abgeschieden wird. Daher  
entstehen bei der beispielhaft angeführten Beschichtung der  
SiO<sub>2</sub>-Plättchen mit Silber nur silbergraue Plättchen, die keine  
25 Interferenzfarben zeigen.

Auch mit dem dort erwähnten PVD-Verfahren (physical vapor  
deposition) können keine metallisierten SiO<sub>2</sub>-Plättchen befrie-  
digender Qualität hergestellt werden. Um beidseitig metallisierte  
30 SiO<sub>2</sub>-Plättchen zu erhalten, müßte auf das umlaufende Band zunächst  
in einer Vakuumkammer ein Metallfilm aufgedampft werden. Das so  
beschichtete Band müßte dann durch die Wasserglaslösung geführt  
werden. Hierbei und bei der anschließenden sauren Wäsche des  
Silikatfilms würde der Metallfilm angegriffen. Außerdem bröselt  
35 der SiO<sub>2</sub>-Film beim Waschen bereits vom Band ab, so daß das Auf-  
dampfen der zweiten Metallschicht erschwert ist.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, goniochromatische Glanz-  
pigmente mit guten koloristischen und anwendungstechnischen  
40 Eigenschaften bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten Glanzpigmente gefunden.

Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung dieser Glanz-  
45 pigmente gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man  
die Siliciumdioxidplättchen durch chemische Gasphasenzersetzung

verdampfbarer Metallverbindungen mit der Schicht (A) und gewünschtenfalls der Schicht (B) belegt.

Außerdem wurde die Verwendung dieser Glanzpigmente zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik gefunden.

Bei den erfindungsgemäßen Glanzpigmenten sind  $\text{SiO}_2$ -Plättchen mit einer durch chemical vapor deposition (CVD) erzeugten, nicht-selektiv absorbierenden, für sichtbares Licht zumindest teilweise durchlässigen Schicht (A) sowie gewünschtenfalls einer ebenfalls über die Gasphase erzeugten, farblosen oder selektiv absorbierenden metalloxid- und/oder phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltigen Schicht (B) belegt.

Die erfindungsgemäß aufgetragenen Beschichtungen (A) und (B) zeichnen sich durch ihre hohe Qualität aus. Sie sind homogen und filmartig aufgebaut, umhüllen die  $\text{SiO}_2$ -Teilchen vollständig und bedecken nicht nur die Plättchenober- und -unterseiten und ergeben Glanzpigmente mit kräftigen Interferenzfarben und stark winkelabhängigem Farbenspiel.

Die bei den erfindungsgemäßen Glanzpigmenten als Substrat dienenden  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können wie in der WO-A-93/08237 beschrieben erhalten werden. Sie haben üblicherweise einen Durchmesser von 1 bis 250  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 2 bis 100  $\mu\text{m}$ , und sind in der Regel 0,05 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,2 bis 2  $\mu\text{m}$ , dick.

Die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen können durch den Einbau anorganischer oder organischer Farbmittel eingefärbt sein. Unter einem anorganischen Farbmittel sind dabei anorganische Pigmente in möglichst feinteiliger Form, die als Feststoffteilchen in die  $\text{SiO}_2$ -Matrix eingebaut werden, oder farbige Metallkationen, mit denen die Matrix dotiert wird, zu verstehen. Organische Farbmittel können organische Pigmente oder Farbstoffe sein. Vorzugsweise sind die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen jedoch nicht eingefärbt.

Weiterhin können die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen bereits mit einem farblosen, hochbrechenden Metalloxid beschichtet sein. Bevorzugt ist hierbei Titandioxid, das üblicherweise in einer Schichtdicke von 5 bis 200 nm aufgebracht ist.

Die nichtselektiv absorbierende Schicht (A) wird vorzugsweise aus Metallen und/oder nichtselektiv absorbierenden Metallverbindungen aufgebaut.

## 4

Geeignete Metallverbindungen sind dabei schwarze Metallsulfide, Metalloxide, Metallnitride und Metallsilicide.

Als Beispiele für bevorzugte Schichtmaterialien (A) seien Eisen,  
5 Cobalt, Nickel, Chrom, Molybdän, Wolfram, Aluminium, Silicium,  
Eisen-, Cobalt-, Nickel-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsulfid,  
Magnetit, Cobalt- und Nickeloxid, Eisen-, Cobalt-, Nickel-,  
Chrom-, Molybdän- und Wolframnitrid und Eisen-, Chrom-, Molybdän-  
und Wolframsilicid genannt, dabei sind Eisen, Molybdän,  
10 Aluminium, Molybdänsulfid, Magnetit und Molybdänsilicid besonders  
bevorzugt.

Besonders geeignete Mischungen sind z.B. Eisen und Magnetit,  
Molybdän und Molybdänsulfid, Eisen und Eisensulfid sowie Molybdän  
15 und Chrom.

Die schwarze Schicht (A) soll selbstverständlich nicht deckend  
sein, sondern muß für sichtbares Licht zumindest teilweise  
durchlässig sein, d.h., sie sollte im allgemeinen mindestens  
20 10 %, vorzugsweise mindestens 30 % des auftreffenden Lichts  
durchlassen.

Je nach den optischen Eigenschaften des Schichtmaterials (A)  
betragen die Schichtdicken im allgemeinen 1 bis 50 nm. Bei stark  
25 absorbierenden, hochbrechenden Materialien wie Molybdän, Chrom,  
Aluminium, Molybdänsulfid und Molybdänsilicid sind in der Regel  
Schichtdicken von bis zu 20 oder 25 nm bevorzugt, während bei  
schwächer absorbierenden oder niedriger brechenden Materialien  
wie Magnetit und Silicium Schichtdicken von 10 bis 50 nm bzw. 20  
30 bis 30 nm vorzuziehen sind.

Die mit der schwarzen, semitransparenten Schicht (A) belegten  
SiO<sub>2</sub>-Plättchen zeigen intensive Interferenzfarben, die durch die  
Dicke der SiO<sub>2</sub>-Plättchen sowie auch die Dicke einer gegebenenfalls  
35 vorhandenen TiO<sub>2</sub>-Beschichtung bestimmt werden, sowie auffällige  
Farbtonänderungen bei sich ändernden Betrachtungs- oder Beleuch-  
tungswinkeln.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente können noch eine äußere  
40 Schicht (B) aufweisen, die insbesondere zum Schutz metallischer  
Schichten (A) dient, aber auch zur Interferenz des Pigmentes  
beitragen und die Interferenzreihe an der durch das mit (A)  
beschichtete Substrat bestimmten Stelle fortsetzen kann (hoch-  
brechende Schichtmaterialien (B)). Farbige Schichten (B) modifi-  
45 zieren die Interferenzfarben des Pigments durch Beimischen ihrer

Absorptionsfarbe und überdecken sie schließlich mit zunehmender Schichtdicke.

Als Schicht (B) eignen sich im wesentlichen aus farblosen oder 5 selektiv absorbierenden Metalloxiden, die niedrig- oder hochbrechend sein können, bestehende Schichten oder durch Gasphasenpassivierung zu erhaltende, phosphat-, chromat- und/oder vanadat-haltige Schichten sowie auch Schichten, die Phosphat und Siliciumdioxid enthalten.

10

Als Beispiele für bevorzugte Metalloxide (B) seien Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, Zinndioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Eisen(III)oxid und Chrom(III)oxid genannt.

15 Die Dicke der Schicht (B) beträgt im allgemeinen 1 bis 400 nm, vorzugsweise 5 bis 250 nm. Die optimalen Schichtdicken hängen dabei von den optischen und/oder passivierenden Eigenschaften des einzelnen Schichtmaterials ab. So ist für  $\text{SiO}_2$ -Schichten (B) eine Dicke von 5 bis 250 nm, für  $\text{TiO}_2$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Schichten (B) eine 20 Dicke von bis zu 100 nm, für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schichten (B), für durch Anoxidation von Aluminiumschichten (A) gebildete  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten (B) und für phosphat- und  $\text{SiO}_2$ -haltige Schichten (B) eine Dicke von 5 bis 20 nm bevorzugt.

25 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung der neuen Glanzpigmente werden die Schichten (A) und gewünschtenfalls (B) aus der Gasphase durch chemische Zersetzung geeigneter Ausgangsverbindungen der Metalle auf die  $\text{SiO}_2$ -Plättchen, die bereits eine erste, hochbrechende Metalloxidschicht aufweisen können, aufge- 30 bracht (CVD).

Die Gasphasenbeschichtung wird vorzugsweise in einem beheizbaren Wirbelschichtreaktor, wie er beispielsweise in der EP-A-45 851 beschrieben ist, durchgeführt, in dem die Substratteilchen 35 zunächst mit einem Wirbelgas fluidisiert und auf die für die Zersetzung der jeweiligen Metallverbindung erforderliche Temperatur von in der Regel 100 bis 600°C erhitzt werden. Die in einem vorgeschalteten Verdampfergefäß unter Verwendung eines geeigneten Trägergases verdampften Metallverbindungen sowie die gegebenen- 40 falls zur Zersetzung benötigten Gase werden dann über getrennte Düsen eingetragen.

Man kann jedoch auch einen Einhalrundkolben aus Quarzglas als Reaktor verwenden, der über einen Motor gedreht wird, mit Gaszu- 45 und -ableitungen in der Drehachse versehen ist und von einem zweischaligen Klappofen beheizt wird (Drehkugelofen).

Im Prinzip läßt sich jeder beheizbare Mischer, der die Substratteilchen mittels entsprechender Einbauten schonend bewegt und eine Gaszu- und ableitung gestattet, als Reaktor einsetzen.

- 5 Für eine kontinuierliche Verfahrensführung in technischem Maßstab eignet sich z.B. auch ein Drehrohrofen, dem die Substratteilchen und das Gasgemisch fortlaufend zugeführt werden.

- 10 Metallische Schichten (A) werden beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt durch inerte Gasphasenzersetzung von Metallcarbonylen (bei 50 bis 400°C, vorzugsweise 70 bis 350°C), Metallorganyle (bei 100 bis 500°C, vorzugsweise 150 bis 400°C) und Metallhydriden (bei 100 bis 600°C, vorzugsweise 150 bis 500°C) aufgebracht.

- 15 Als Beispiele für besonders geeignete Metallverbindungen seien im einzelnen genannt:

- Metallcarbonyle wie Eisenpentacarbonyl, Chrom-, Molybdän- und Wolframhexacarbonyl, Nickeltetracarbonyl und Dicobaltoctacarbonyl (WO-A-93/12182);
- 20 - Metallorganyle, insbesondere Aluminiumalkyle wie Triethyl- und Trimethylaluminium (nicht vorveröffentlichte DE-A-19516181);
- 25 - Metallhydride, insbesondere Siliciumhydride wie Monosilan ( $\text{SiH}_4$ ), Trisilan ( $\text{Si}_3\text{H}_8$ ) und Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) (ältere deutsche Patentanmeldung 19538295.1).

- 30 Gemischte Metallschichten (A) (z.B. solche aus im wesentlichen Molybdän und Chrom) können durch gleichzeitige oder durch aufeinanderfolgende Zersetzung der Carbonyle aufgebracht werden, wobei vor allem bei dünnen Schichten (B) die zweite Variante vorzuziehen ist, da eine Durchmischung der abgeschiedenen Schichten
- 35 erfolgt.

- Metallsilicidhaltige Schichten (A), die neben dem Metallsilicid auch das elementare Metall und Silicium enthalten können, werden vorteilhaft durch gleichzeitige Zersetzung von Silanen und
- 40 Metallcarbonylen (z.B. Molybdänhexacarbonyl) erhalten.

- Metallsulfidhaltige Schichten (A), die, abhängig von ihrer Herstellung, neben dem Metallsulfid auch das elementare Metall oder ein Oxid des Metalls enthalten können, können nach den
- 45 beiden in der EP-A-579 091 beschriebenen Verfahrensvarianten aufgebracht werden, indem entweder durch Gasphasenzersetzung von Metallcarbonylen in Gegenwart eines Inertgases oder von Sauer-



- stoff und/oder Wasserdampf zunächst eine Metall- bzw. Metalloxid-  
schicht abgeschieden wird, die dann durch Umsetzung mit einer  
flüchtigen schwefelhaltigen Verbindung (vorzugsweise Schwefel-  
wasserstoff) oder mit Schwefeldampf in die gewünschte metall-  
5 sulfidhaltige Schicht (A) überführt wird, oder die Schicht (A)  
direkt durch Gasphasenzersetzung flüchtiger Metallverbindungen in  
schwefelhaltiger Atmosphäre abgeschieden wird. Geeignete Reakti-  
onstemperaturen betragen in der Regel 200 bis 500°C, bevorzugt 300  
bis 450°C.
- 10 Metallnitridhaltige Schichten (A) können bevorzugt durch Zer-  
setzung der Metallcarbonyle in Gegenwart von Ammoniak bei in der  
Regel 100 bis 600°C, vor allem 150 bis 400°C, abgeschieden werden  
(EP-A-690 105).
- 15 Nichtselektiv absorbierende Metalloxidschichten (A) werden ins-  
besondere durch Zersetzung der Metallcarbonyle in Gegenwart von  
Wasserdampf (niedere Metalloxide wie Magnetit) oder in Gegenwart  
von Sauerstoff und gewünschtenfalls Wasserdampf (z.B. Nickel- und  
20 Cobaltoxid) erhalten.
- Aus Metalloxiden aufgebaute äußere Schichten (B) können beim  
erfindungsgemäßen Verfahren durch oxidative Gasphasenzersetzung  
der Metallcarbonyle (z.B. Eisenpentacarbonyl, Chromhexacarbonyl;  
25 EP-A-45 851), durch hydrolytische Gasphasenzersetzung der Metall-  
alkoholate (z.B. Titan- und Zirkon-tetra-n- und iso-propanolat;  
DE-A-41 40 900) oder der Metallhalogenide (z.B. Titan-  
tetrachlorid; EP-A-338 428), durch oxidative Zersetzung von  
Zinnorganylen (insbesondere Zinnalkylen wie Zinntetrabutyl und  
30 Zinntetramethyl; DE-A-44 03 678) oder durch die in der  
EP-A-668 329 beschriebene Gasphasenhydrolyse von Silicium-  
organylen (insbesondere von Di-tert.-butoxyacetoxysilan) aufge-  
bracht werden.
- 35 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten (B) können vorteilhaft durch kontrollierte Oxi-  
dation beim sonst unter Inertgas erfolgenden Abkühlen der mit  
Aluminium (A) beschichteten Pigmente erhalten werden (nicht vor-  
veröffentlichte DE-A-19516181).
- 40 Phosphat-, chromat- und/oder vanadathaltige sowie phosphat- und  
SiO<sub>2</sub>-haltige äußere Schichten (B) können nach den in der  
DE-A-42 36 332 und in der EP-A-678 561 beschriebenen Passivie-  
rungsverfahren durch hydrolytische oder oxidative Gasphasen-  
zersetzung von Oxidhalogeniden der Metalle (z.B. CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, VOCl<sub>3</sub>),  
45 insbesondere von Phosphoroxihalogeniden (z.B. POCl<sub>3</sub>), Phosphor-  
und Phosphorigsäureestern (z.B. Di- und Trimethyl- und -ethyl-  
phosphit) und von Aminogruppen enthaltenden Siliciumorganylen

(z.B. 3-Aminopropyltriethoxy- und trimethoxysilan) aufgebracht werden.

Glanzpigmente mit metallischer Schicht (A), die in wäßrigen  
5 Systemen besonders stabil sind, werden bei kombinierter Zersetzung der Phosphor- und Siliciumverbindungen erhalten.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können die mehrfach beschichteten Glanzpigmente in einfacher Weise in großen  
10 Mengen reproduzierbar hergestellt werden. Es werden vollständig umhüllte Pigmentteilchen mit hoher Qualität der einzelnen Beschichtungen (homogen, filmartig) erhalten.

Die erfindungsgemäßen Glanzpigmente eignen sich vorteilhaft für  
15 viele Zwecke, wie zur Einfärbung von Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten, Zubereitungen der dekorativen Kosmetik und besonders von Lacken, insbesondere auch Automobillacken, Tinten und Druckfarben, vor allem Sicherheitsdruckfarben. Bei der Applikation im Druck sind alle industrieüblichen Druckverfahren,  
20 z.B. Siebdruck, Tiefdruck, Bronzierdruck, Flexodruck und Offsetdruck, geeignet.

Für diese Anwendungszwecke lassen sich die erfindungsgemäßen Pigmente auch vorteilhaft in Abmischung mit transparenten und  
25 deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie auch herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Glimmer- und Metallpigmenten, plättchenförmigen Eisenoxiden, Graphit, Molybdänsulfid und plättchenformigen organischen Pigmenten verwenden.

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Goniochromatische Glanzpigmente auf der Basis von Silicium-  
5 dioxidplättchen, die durch CVD-Verfahren mit
  - A) einer nichtselektiv absorbierenden, für sichtbares Licht  
zumindest teilweise durchlässigen, filmartigen Schicht  
und  
10 B) gewünschtenfalls einer äußeren Schicht, die im wesent-  
lichen aus farblosem oder selektiv absorbierenden Metall-  
oxid besteht und/oder phosphat-, chromat- und/oder  
vanadathaltig ist,  
15 belegt sind.
2. Glanzpigmente nach Anspruch 1, bei denen die Schicht (A) im  
wesentlichen aus Metallen oder nichtselektiv absorbierenden  
20 Metallverbindungen oder deren Mischungen besteht.
3. Glanzpigmente nach Anspruch 2, die als nichtselektiv  
absorbierende Metallverbindungen Metallsulfide, Metalloxide,  
Metallnitride oder Metallsilicide enthalten.  
25
4. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 3, bei denen die  
Siliciumdioxidplättchen bereits mit einer inneren, farblosen,  
hochreflektierenden Metalloxidschicht belegt sind.
- 30 5. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 4, bei denen die  
Siliciumdioxidplättchen durch den Einbau anorganischer oder  
organischer Farbmittel gefärbt sind.
6. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 5, bei denen die  
35 Schicht (A) eine Schichtdicke von 1 bis 50 nm hat.
7. Glanzpigmente nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei denen die  
Schicht (B) eine Schichtdicke von 1 bis 400 nm hat.
- 40 8. Verfahren zur Herstellung von Glanzpigmenten gemäß den  
Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die  
Siliciumdioxidplättchen durch chemische Gasphasenzersetzung  
verdampfbarer Metallverbindungen mit der Schicht (A) und  
gewünschtenfalls der Schicht (B) belegt.  
45

## 10

9. Verwendung von Glanzpigmenten gemäß den Ansprüchen 1 bis 7 zur Einfärbung von Lacken, Druckfarben, Tinten, Kunststoffen, Gläsern, keramischen Produkten und Zubereitungen der dekorativen Kosmetik.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/EP 97/01674

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09C1/00 C09D7/12 C08K9/02 C03C4/02 C04B33/14  
A61K7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 44 41 223 A (MERCK PATENT) 1 June 1995 see page 3, line 41-43 see page 3, line 64 - page 4, line 7; claim 10	1-3,8,9
A	--- WO 93 12182 A (BASF) 24 June 1993 cited in the application see claims 1,8-10	1,8,9
A	--- DE 43 19 669 A (BASF) 13 January 1994 see claims 1,8,9	1,8,9
A	--- EP 0 641 842 A (MERCK PATENT) 8 March 1995 see claims 1,5	1
	--- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 July 1997

Date of mailing of the international search report

25.07.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bellingen, I

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter-  
national Application No  
PCT/EP 97/01674

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>PROCEEDINGS OF THE XIVTH INTERNATIONAL CONFERENCE IN ORGANIC COATINGS SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1988, TECHNOMIC PUBL., LANCASTER/BASEL, pages 112-116, XP002035233 P. VAPAAOKSA: "Thixotropic and settling properties of TiO<sub>2</sub>-silica pigment and their impact on surface coating applications"</p> <p>-----</p>	4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/EP 97/01674

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4441223 A	01-06-95	EP 0659843 A FI 945521 A JP 7196945 A	28-06-95 26-05-95 01-08-95
WO 9312182 A	24-06-93	DE 4141069 A CA 2123783 A DE 59204017 D EP 0616626 A ES 2078068 T JP 7502060 T US 5626661 A	17-06-93 24-06-93 16-11-95 28-09-94 01-12-95 02-03-95 06-05-97
DE 4319669 A	13-01-94	NONE	
EP 641842 A	08-03-95	CN 1103086 A CZ 9402107 A DE 4429797 A FI 944019 A JP 7082509 A US 5565025 A	31-05-95 15-03-95 09-03-95 03-03-95 28-03-95 15-10-96

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01674

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
IPK 6	C09C1/00	C09D7/12 C08K9/02 C03C4/02 C04B33/14 A61K7/00
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) IPK 6 C09C		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 44 41 223 A (MERCK PATENT) 1.Juni 1995 siehe Seite 3, Zeile 41-43 siehe Seite 3, Zeile 64 - Seite 4, Zeile 7; Anspruch 10	1-3,8,9
A	--- WO 93 12182 A (BASF) 24.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,8-10	1,8,9
A	--- DE 43 19 669 A (BASF) 13.Januar 1994 siehe Ansprüche 1,8,9	1,8,9
A	--- EP 0 641 842 A (MERCK PATENT) 8.März 1995 siehe Ansprüche 1,5 --- -/-	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15.Juli 1997		25.07.97
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter  Van Bellingen, I



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 97/01674

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>PROCEEDINGS OF THE XIVTH INTERNATIONAL CONFERENCE IN ORGANIC COATINGS SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1988, TECHNOMIC PUBL., LANCASTER/BASEL, Seiten 112-116, XP002035233 P. VAPAAOKSA: "Thixotropic and settling properties of TiO<sub>2</sub>-silica pigment and their impact on surface coating applications"</p> <p>-----</p>	4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/01674

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4441223 A	01-06-95	EP 0659843 A	28-06-95
		FI 945521 A	26-05-95
		JP 7196945 A	01-08-95
-----			
WO 9312182 A	24-06-93	DE 4141069 A	17-06-93
		CA 2123783 A	24-06-93
		DE 59204017 D	16-11-95
		EP 0616626 A	28-09-94
		ES 2078068 T	01-12-95
		JP 7502060 T	02-03-95
		US 5626661 A	06-05-97
-----			
DE 4319669 A	13-01-94	KEINE	
-----			
EP 641842 A	08-03-95	CN 1103086 A	31-05-95
		CZ 9402107 A	15-03-95
		DE 4429797 A	09-03-95
		FI 944019 A	03-03-95
		JP 7082509 A	28-03-95
		US 5565025 A	15-10-96
-----			